

(54) PREPARATION OF OLEFIN POLYMER

- (11) 55-66906 (A) (43) 20.5.1980 (19) JP
(21) Appl. No. 53-139961 (22) 14.11.1978
(71) MITSUBISHI YUKA K.K. (72) SADA0 KITAGAWA
(51) Int. Cl³. C08F10/00, C08F4/02, C08F4/64

PURPOSE: To prepare an polyolefin without any reduction in the polymerization activity and stereoregularity even with molecular-weight control by hydrogenation, by the use of a Ziegler-Natta catalyst containing a cyclic polyene.

CONSTITUTION: The objective polyolefin can be obtained by polymerizing an olefin using a catalytic system consisting of: (A) a solid catalytic component composed essentially of (a) a magnesium halide, (b) an aromatic carboxylic ester, and (c) a titanium halide, (B) an organoaluminum compound, and (C) a cyclic polyene. The component (a) is, e.g., a solid reaction product from anhydrous magnesium chloride, a hydroxyl group-carrying magnesium compound, and an organoaluminum compound of formula R_nAlCl_{3-n} (R is 1~20C hydrocarbon residue; n is a number satisfying the equation: $0 < n \leq 1.5$). The component (b) is, e.g., methyl benzoate. The component (c) is, e.g., $TiCl_4$. The above process does not require any high ratio: Al/Ti, being sufficiently effective even with a molar ratio Al/Ti < 50.

(54) PREPARATION OF VINYL CHLORIDE BASED POLYMER

- (11) 55-66907 (A) (43) 20.5.1980 (19) JP
(21) Appl. No. 53-139685 (22) 13.11.1978
(71) SHINETSU KAGAKU KOGYO K.K. (72) HAJIME KITAMURA(2)
(51) Int. Cl³. C08F14/06, C08F2/18, C08F2/44

PURPOSE: To obtain the title polymer of composite structure made up of polyvinyl chloride and another polymer, by adding, to an aqueous vinyl chloride suspension (co)polymerization system, a specific aqueous modifier slurry and a vinyl resin latex during the process.

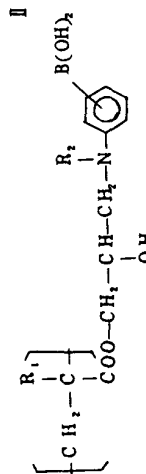
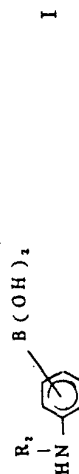
CONSTITUTION: The objective polymer can be obtained by adding, to an aqueous vinyl chloride suspension polymerization system, the following two components, namely: (a) ca. 1~50wt% (as the amount of the solid in the slurry based on the amount of the monomer) of an aqueous slurry of a modifier (e.g., an olefin, styrene, acrylic resin) having an average particle size of 10~200 μ , and (b) ca. 0.01~10wt% (as the amount of the solid in the latex based on the amount of the monomer) of a vinyl resin latex (e.g., acrylic ester resin, vinyl acetate resin latex) having an average particle size of 0.01~10 μ , at a monomer conversion of 3~85%.

(54) BORON-CONTAINING POLYMER AND ITS PREPARATION

- (11) 55-66910 (A) (43) 20.5.1980 (19) JP
(21) Appl. No. 53-140022 (22) 14.11.1978
(71) NIPPON KOONSUTAACHI K.K. (72) SUSUMU HAYASHI(1)
(51) Int. Cl³. C08F30/06, C08F8/42

PURPOSE: To obtain the title polymer suitable for separation of compounds with cis-diol structure from mixtures, by introducing into a polymer an aminophenyl boric acid through an epoxy group.

CONSTITUTION: The objective polymer having in its molecular chain the constituent represented by the formula II (R_1 is H or methyl; R_2 is H or lower alkyl) can be obtained by addition reaction in a lower alcohol solvent at ca. 0~95°C between (a) a glycidyl ester of (meth)acrylic acid and (b) an aminophenyl boric acid (or an N-monosubstituted aminophenyl boric acid) of formula I (R_2 is H or lower alkyl) followed by copolymerization of the resulting product with a vinyl monomer (vinyl acetate, butanediol dimethacrylate, etc.). This polymer has a dihydroxyboronyl group content of ca. 0.1~5meq./g and a polymerization degree of ca. 50~1000.



⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—66910

⑤ Int. Cl.³
C 08 F 30/06
8/42

識別記号

庁内整理番号
6779—4 J
7823—4 J

④ 公開 昭和55年(1980)5月20日

発明の数 3
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ ホウ素含有重合体及びその製造方法

⑦ 発明者 岡本篤樹

刈谷市泉田町市場屋敷七番地一

① 特 願 昭53—140022

⑩ 出 願 人 日本コーンスターチ株式会社

② 出 願 昭53(1978)11月14日

名古屋市中区丸の内二丁目20番

③ 発 明 者 林晋

19号タキヒヨー丸の内ビル22階

西尾市須田町65

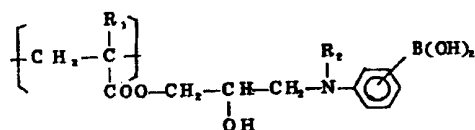
④ 代 理 人 弁理士 阿形明

明 細 書

1. 発明の名称 ホウ素含有重合体及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

1 一般式



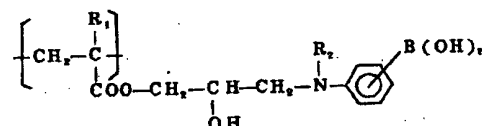
(式中の R₁ は水素原子又はメチル基、R₂ は水素原子又は低級アルキル基である)

で表わされる構成単位をその分子鎖中の少なくとも一部として含むことを特徴とするホウ素含有重合体。

2 ジヒドロキシボロニル基含量が 0.1 ~ 5.0 meq/g の範囲にある特許請求の範囲第 1 項記載のホウ素含有重合体。

3 アクリル酸又はメタクリル酸のグリシジルエステルとアミノフェニルボロン酸又は N-モ

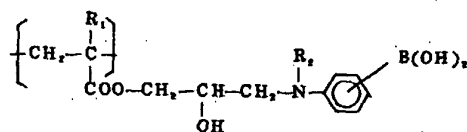
ノ置換アミノフェニルボロン酸とを反応させ、次いでこの生成物をビニル系単量体と共重合させることを特徴とする、一般式



(式中の R₁ は水素原子又はメチル基、R₂ は水素原子又は低級アルキル基である)

で表わされる構成単位をその分子鎖中の少なくとも一部として含む、かつジヒドロキシボロニル基含量が 0.1 ~ 5.0 meq/g の範囲にあるホウ素含有重合体の製造方法。

4 アクリル酸又はメタクリル酸のグリシジルエステルとビニル系単量体とを共重合させ、得られた重合体にアミノフェニルボロン酸又は N-モノ置換アミノフェニルボロン酸を反応させることを特徴とする、一般式



(式中のR₁は水素原子又はメチル基、R₂は水素原子又は低級アルキル基である)

で表わされる構成単位をその分子鎖中の少なくとも一部として含み、かつジヒドロキシボロニル基含量が0.1~5.0 meq/gの範囲にあるホウ素含有重合体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、ジヒドロキシボロニル基を有し、シス形のジオール構造を有する化合物と容易に複合体を形成する新規な重合体及びその製造方法に関する。

ジヒドロキシボロニル基[-B(OH)₂]を有する化合物が下記の式で示すようにシス形のジオール構造を有する化合物と反応して、複合体を形成する性質をもつことはよく知られている。

- 3 -

ジヒドロキシボロニル基を有する重合体を使用することが提案され、そのような重合体の製造方法としては、種々発表されている(H. Schott, Angew. Chem. Int. Edit. Vol 11, 824 (1972); A. M. Yurkevich et al., Carbohydr. Res. 43, 215~214 (1975) 及び米国特許第3,912,595号明細書など参照)。

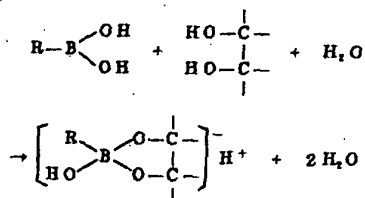
しかしこれらの重合体の、シス形ジオール構造を有する化合物に対する複合体形成能力は必ずしも満足すべきものではなく、また、それを製造する方法は必ずしも容易ではなく、その原料の入手も容易とはいえなかった。

本発明者らは、これら従来のジヒドロキシボロニル基をもつ重合体の欠点を克服するために鋭意研究を重ねた結果、エポキシ基を利用して重合体にアミノフェニルボロン酸又はN-モノ置換アミノフェニルボロン酸を導入させて得られたホウ素含有重合体とその目的に適合することを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

すなわち本発明は、一般式

- 5 -

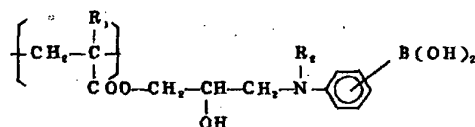
特開 昭55-66910(公)



そして、この反応は、糖あるいは糖アルコールなどのシス形ジオール構造をもつ化合物を他の化合物から分離する目的(例えば、米国特許第2,818,851号明細書参照)やそれらの化合物中の水酸基の微妙な立体配位の推定に利用されているが、これまでの多くの場合、ジヒドロキシボロニル基を有する化合物としては、無機化合物、特にホウ酸塩が利用されてきた。しかしながら、純粋な糖の試料を分離調製するなどの目的に無機ホウ酸塩などを使用した場合には形成された複合体から、ホウ酸塩を除去するのが困難であるという欠点があった。

この点を解決するため、無機化合物の代りに、

- 4 -



(式中のR₁は水素原子又はメチル基、R₂は水素原子又は低級アルキル基である)

で表わされる構成単位をその分子鎖中の少なくとも一部として含むことを特徴とするホウ素含有重合体及びその製造方法を提供するものである。

本発明の前記一般式で表わされるホウ素含有重合体は、例えば、アクリル酸又はメタクリル酸のグリシジルエステルとアミノフェニルボロン酸又はN-モノ置換アミノフェニルボロン酸とを反応させ、次いでこの生成物をビニル系単量体と共重合させることにより製造することができる。この際、重合自体は常法に従って行うことができる。

このアミノフェニルボロン酸又はN-モノ置換アミノフェニルボロン酸は次式で表わされる。



- 6 -

(式中のR₁は前記と同じ意味をもつ)

これらのアミノフェニルボロン酸とアクリル酸又はメタクリル酸のグリシジルエステルとの付加反応は、例えば溶媒としてメタノール、エタノールなどの低級アルコールを用い0～95℃の範囲の温度で行わせることができる。この場合室温までの温度でも反応は進行するが、溶媒の沸点までの温度に加熱することによりさらに円滑に進行する。

また、本発明の前記一般式で表わされるホウ素含有重合体は、アクリル酸又はメタクリル酸のグリシジルエステルを他のビニル系単量体と共重合させ、この得られた共重合体に前記のアミノフェニルボロン酸又はN-モノ置換アミノフェニルボロン酸を付加反応させても得ることができる。

本発明の重合体の共重合成分として用いられるビニル系単量体の例としては、酢酸ビニル、ブタンジオールジメタクリレート、ジビニルベンゼン、ヒドロキシエチルメタクリレート、メチルメタクリレートなどがあげられる。

- 7 -

この重合体と結合したシス形のジオール化合物は、その溶解が容易であるという利点を有するので、シス形ジオール化合物と他の化合物との混合液中からシス形ジオール化合物を分離すること及び立体配位の違いを利用して、シス形ジオール化合物の混合液中より特定のシス形ジオール化合物を分離することなど数多くの用途に利用することができる。

次に、本発明を実施例に基づきさらに詳細に説明する。

実施例1

グリシジルメタクリレート(三菱レーヨン製、アクリルエステルG(商品名))10mmolに対して、m-アミノフェニルボロン酸(シグマケミカル社製のm-アミノフェニルボロン酸ヘミサルフェートを中和し、精製して使用した)を所定量に加え、メタノール1.4mlを添加して60℃で5時間反応させた。次に、ブタンジオールジメタクリレート(三菱レーヨン製、アクリルエステルBD(商品名))2mmolを加えたのち、トルエ

- 9 -

例55-66910例

本発明の重合体は、ジヒドロキシボロニル基を、0.1～5.0 meq/gの範囲で、好ましくは0.5～3.0 meq/gの範囲で含有する。このジヒドロキシボロニル基の量が0.1 meq/g未満では、シス形ジオール構造を有する化合物との複合体形成能力が不十分であり、それが5.0 meq/gを越えると、ジヒドロキシボロニル基含量の増加の割には、シス形ジオール構造を有する化合物との複合体形成能力が上昇せず、またその重合体製造時のジヒドロキシボロニル基の収率が極端に低下する傾向があるので好ましくない。

本発明の重合体としては、通常、重合度50～1,000の範囲のものが選ばれる。

本発明の重合体は、原料を適宜選択することにより、疎水性、親水性のいずれも製造することができる。またその形状は、用途にあわせ、液状、固体のいずれも製造できる。

本発明の重合体の製造は市販の原料を使用して簡単に行うことができる。この重合体はシス形のジオール化合物との複合体形成能力が優れ、また

- 8 -

ンを全容量の35%容量に相当する量に加え、重合開始剤として、 α, α' -アズイソプロピロニトリル0.1gを添加して55℃で15時間反応させた。この反応成分の組成を第1表に示した。なおこのようにして得られた重合体は架橋した不溶物であった。

次に、この重合体を粉碎し、ソックスレー抽出器を用いエタノールで約30時間抽出し、真空乾燥し、得られた製品中のホウ素含有量をカルミン硫酸法(J. T. Hatcher et al; Anal. Chem. Vol 22, No 4, 567～569(1950)参照)で測定し、これからジヒドロキシボロニル基の量を求めた。この結果を第1表に示した。

なお、上記の反応及びソックスレー抽出は窒素気流中で行った。

なお、表中のホウ素収率は次式によつて求めた値である。(以下実施例においても同様である。)

$$\text{ホウ素率(\%)} = \frac{\text{製品中のホウ素量(g)}}{\text{原料MA BB中のホウ素量(g)}} \times 100$$

- 10 -

第 1 表

反応液組成	GMA/MABB	1/0.5	1/1	1/2	1/4
GMA(グリシジルメタクリレート) (mM)		10	10	10	10
MABB(m-アミノフェニルポロン酸) (mM)		5	10	20	40
メタノール (ml)		14	14	14	14
BD(ブタンジオールメタクリレート) (mM)		2	2	2	2
トルエン (ml)		1.97	2.21	2.70	3.68
α, α' -アゾイソブチロニトリル		0.1	0.1	0.1	0.1
重合物の容積(ml)		56.2	63.1	77.1	105.1
ジヒドロキシポロニル基(meq/g)		12	16	17	21
ホウ素収率 (%)		7.28	46.4	30.0	17.3

参考例

実施例 1 で製造したジヒドロキシポロニル基含量 1.2 meq/g (ホウ素含有量 1.2 mmol/g) の重合体を 20 メツシユ以下に粉碎し各種溶液で抽出試験を行った。

まず試験管中に、この重合体 0.5 g を入れ、所

- 11 -

カルミン硫酸法で分析し、添加した重合体中に含有されるホウ素含量に対する上澄み液中のホウ素含量を算出したところ、それは 9.7 % であった。

上記の抽出試験において、エタノール、水及び希塩酸による抽出ではほとんど溶出しないう素が 0.1 M クエン酸緩衝液中ではかなり溶出すること及びアルカリ性過酸化水素処理でホウ素がほぼ完全に溶出することから、その重合体中のホウ素は、重合体と共有結合によつて結合していることが推定される。また、実施例 1 において使用した原料及び温和な反応条件を考慮すると、ホウ素と重合体との結合は、m-アミノフェニルポロン酸中の B-C 結合がそのまま残存したものであると考えられる。

実施例 2

グリシジルメタクリレート 60 mmol とブタンジオールジメタクリレート 12 mmol を 10.71 ml のトルエン中に混合し、 α, α' -アゾイソブチロニトリル 0.6 g を加えて 55℃ で 24 時間重合させた。

- 13 -

特開 昭 55-66910(4)

定組成の溶液 10 ml を加え密せんし、60℃ 及び室温の水槽中に約 30 日間浸せきした。次いで上澄み液中のホウ素含量をカルミン硫酸法で測定し、重合体中のホウ素の溶出量を算出した。この結果を第 2 表に示す。

第 2 表

抽出溶液	抽出温度	60℃	室温
5 N 塩酸		—	3% 以下
2 N "		—	"
希 " (pH 3.0)		3% 以下	"
純水 (pH 5.6)		3% 以下	"
0.1 M クエン酸緩衝液 (pH 3.0)		3.8 %	"
0.1 M $\text{NH}_4/\text{NH}_4\text{Cl}$ (pH 8.0) 緩衝液		1.0 %	"

次に、上記のホウ素含量 1.2 mmol/g の重合体をアルカリ性の過酸化水素水で処理した。まず、重合体 0.5 g に対し、3 N 水酸化ナトリウム水溶液 4 ml と、30 % 過酸化水素水 4 ml とを加え、1 時間静置後 6 N 塩酸 4 ml で中和し、上澄み液と重合体とを分離した。上澄み液中のホウ素含有量を

- 12 -

次に、この重合体を 20 メツシユ程度に粉碎し、エタノールで洗浄後真空乾燥した。この乾燥重合体 1 g に対して、第 2 表に示す量の m-アミノフェニルポロン酸のメタノール液を加え、時々かきまぜて、60℃ で 4 日間付加反応を行った。

反応終了後重合体をろ取し、ソックスレー抽出器を用いメタノールで 30 時間抽出後真空乾燥し、得られた製品中のホウ素含量をカルミン硫酸法で測定し、この値からジヒドロキシポロニル基の量を求めた。結果を第 3 表に示した。この結果より、重合体中のエポキシ基にアミンを付加させる場合でも容易に、所望のジヒドロキシポロニル基の含量のものが得られることがわかる。

- 14 -

第 3 表

実験番号	1	2	3	4	5	6
乾燥重合体 (g)	1	1	1	1	1	1
MABB 濃度 (M/L)	0.26	0.509	2.2	4.63	7.86	11.0
(MABB/GMA) 添加モル比	0.5/1	0.5/1	5.15/1	5.15/1	5.15/1	5.15/1
ジヒドロキシボロニル 基 (meq/g)	1.0	1.2	1.4	1.5	1.7	1.8
ホウ素収率 (%)	636	738	523	560	630	658

応用例

実施例 1 で製造した、GMA/MABB がモル比で 1/0.5 として得られた、1.2 meq/g のジヒドロキシボロニル基を有する重合体を使用して、糖の分離を行った。

まず、このジヒドロキシボロニル基含量 1.2 meq/g の重合体を粉砕し、60～200 μm の粒径とした。この重合体 5 g を 5 ml アセトン水溶液中で約 15 時間膨潤させ、内径 6 mm のガラス製カラムに充てんした。この際のベッド容積を、6 mm (内径) × 400 mm (長さ) で約 1.13 ml/

-15-

ノフェニルボロン酸の代りにアニリンを使用 (GMA/アニリンをモル比で 1/0.5 とした) した以外は実施例 1 と同様にして調製した重合体 (アニリン残基含量 1.4 mM/g) を用い、上記と同様にしてカラムに詰め、同様の条件でブドウ糖と果糖の混合液の吸着及び溶出を行ったが、ブドウ糖と果糖とが全く同一のピークとなって溶出され、糖の分離は全く行われなかった。このことは、本発明の重合体においてジヒドロキシボロニル基がそのまま存在し、これがその重合体に果糖分離能力を付与する原因となっていることを裏付けている。

4. 図面の簡単な説明

図面は、本発明のジヒドロキシボロニル基を含有する重合体によって糖混合液の分離を行ったときの分離曲線である。

特許出願人 日本フコースターチ株式会社

代理人 阿 形 明

-17-

特開 昭55-66910(簡)

5 g 重合体とした。

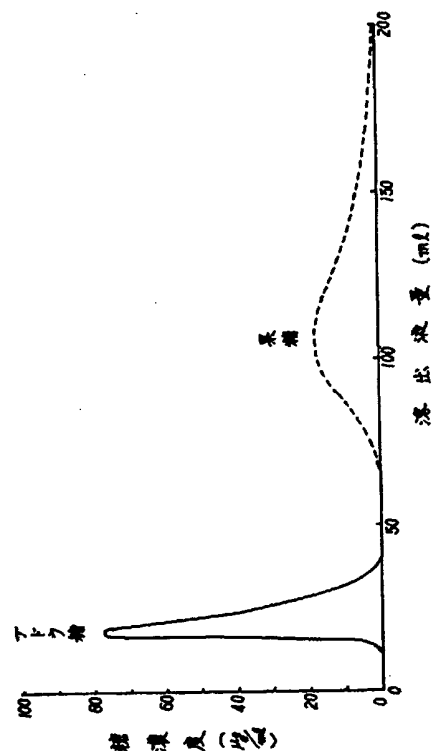
このカラムに 0.25 N アンモニア水 350 ml を通して活性化させたのち、0.05 N 塩化アンモニウム水溶液 (pH 5.5) 650 ml を通して洗浄した。

1 g のブドウ糖と、1 g の果糖を含む 1 ml の 0.05 N 塩化アンモニウム水溶液をカラムの上部に注ぎ、0.5 ml の 0.05 N 塩化アンモニウム水溶液を 3 回注ぎ、糖液をカラム中の樹脂に吸収させた。次いで、1 時間当り 2.8 ml の流速 (S.V.=0.25) で 0.05 M 塩化アンモニウム水溶液で、樹脂に吸収させた糖液を溶出し、ブドウ糖と果糖とを分離し、ブドウ糖についてはグルコースオキシダーゼ法、果糖についてはシステインカルバゾール硫酸法によってそれぞれの糖濃度を測定した。この結果を添付図面に示す。

この図面の結果より、このジヒドロキシボロニル基を有する重合体は果糖との複合体形成能力が高く、ブドウ糖と果糖とが完全に分離されることがわかる。

なお比較のために、実施例 1 においてメタアミ

-16-



代理人 阿 形 明

-87-